

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-025456

(43)Date of publication of application : 23.02.1980

(51)Int.Cl.

C09K 3/00
A01N 25/18
A61K 45/00
A61L 9/01
C05G 3/00

(21)Application number : 53-098444

(71)Applicant : RES INST FOR PROD DEV

(22)Date of filing : 11.08.1978

(72)Inventor : SATO TORU
KURODA JUNKO
KANEKIYO YASUHIRO

(54) SLOW RELEASING BASE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a non-toxic slow-releasing base, useful for the control of the releasing rate of perfumery, pesticide, medicine, fertilizer, etc., by using the inner skin of oranges, etc. as raw materials.

CONSTITUTION: Inner skin of oranges, etc. discharged from a canning plant, juice plant, etc. of orange, etc., is treated with an acid, and further treated with an alkali to obtain a solution of the objective composition containing pectic acid as an effective component. The composition is added with a surface active agent or an emulsifier, if necessary.

EFFECT: Effective utilization of industrial waste.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—25456

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和55年(1980)2月23日

C 09 K 3/00

7229—4H

A 01 N 25/18

7132—4H

A 61 K 45/00

7432—4C

A 61 L 9/01

7445—4C

C 05 G 3/00

1 0 3

6516—4H

発明の数 1

審査請求 有

(全 10 頁)

⑮ 徐放性基材

京都市伏見区東奉行町 1

⑯ 特 願 昭53—98444

⑰ 発 明 者 金清保宏

⑱ 出 願 昭53(1978)8月11日

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬
場町 1 日本電池株式会社内⑲ 発 明 者 佐藤透
四條畷市大字岡山222の13⑳ 出 願 人 財団法人生産開発科学研究所
京都市左京区下鴨森本町15番地

㉑ 発 明 者 黒田純子

明 細 書

1. 発明の名称

徐 放 性 基 材

2. 特許請求の範囲

(1). かんきつ類の内皮を酸処理した後更にアルカリ処理して溶解する、ペクチン酸を有効成分として含む、香料、農薬、医薬、肥料等の作用物質用徐放性基材。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、香料、農薬、医薬、肥料等の作用物質用徐放性基材に関するものである。

香料、農薬、医薬、肥料等の作用物質の使用にあたり、何らの工夫を施すことなく、これを単発的に使用する場合、その作用物質の濃度は一時的に高くなるがその後急速に消失してしまい、作用を与えんとする対象に、作用物質による持続的な効果を期待することができなくなる。そればかりか、初期には、作用物質の濃度が高すぎて、作用

を与えんとする対象に悪影響を与えることとなつたり、後には、作用物質の濃度が低すぎて、作用を与えんとする対象に何らの効果も与えることのない、無駄な作用物質を放出させることとなつたりした。

本発明者は、上記した問題に鑑み、香料その他の作用物質を、長期間にわたり徐々に放出することのできる手段を研究の結果、かんきつ類の内皮を酸処理した後更にアルカリ処理して溶解する、ペクチン酸を有効成分として含む、香料その他の作用物質用徐放性基材に到達したものである。

本発明に係る徐放性基剤を用いて、香料その他の作用物質の徐放化をはかるためには、先ず徐放性基剤に香料その他の作用物質を保持させて、徐放体をつくり、この徐放体を大気・水中その他の適当な状態下に置くことが必要であるが、ここにおいて、徐放体は、次のようにしてつくることのできる。

即ち、

①. かんきつ類の内皮を酸処理した後更にアルカリ処理して溶解するベクテン酸アルカリ金属塩を適当な濃度の水溶液となし、この水溶液に、作用物質を均一に分散又は溶解させた状態で保持する方法。

②. ①と同様にして、ベクテン酸アルカリ金属塩の水溶液に作用物質を均一に分散又は溶解させた後、これを多価金属塩でゲル化して、ゲル化物中に作用物質を保持する方法。

③. ②と同様にして、ゲル化物中に作用物質を保持させた後、このゲル化物を乾燥して、ゲル化物からの水等、作用物質以外の流出をはかり、作用物質を保持した多孔体とする方法。

④. かんきつ類の内皮を酸処理した後更にアルカリ処理して溶解するベクテン酸アルカリ金属塩を適当な濃度の水溶液とした後、これを多価金属塩でゲル化し、更に乾燥して多孔体となし、次いでこの多孔体の連続気泡中に作用物質を含浸せしめる方法。

⑤. かんきつ類の内皮を酸処理した後更にアルカリ処理して溶解するベクテン酸アルカリ金属塩を適当な濃度の水溶液とした後、これを多価金属塩でゲル化し、更に乾燥してフィルム状の多孔体となし、次いでこの多孔体で、作用物質を被覆する方法。

である。

上記①～⑤の徐放体の製法においては、いずれも、かんきつ類の内皮を酸処理した後更にアルカリ処理して溶解するベクテン酸アルカリ金属塩を水溶液にすることとしているが、実際には、かんきつ類の内皮を酸性の水溶液で処理し、引き続きこれをアルカリ溶液にして処理すれば、ベクテン酸アルカリ金属塩を単離しなくても、そのアルカリ性水溶液が得られるので、これを中和して用いればよい。

もつとも、ベクテン酸アルカリ金属塩以外の物質は、特に②～⑤の方法によつて徐放体を得る際には、ゲル化物や多孔体中に混入することとなる

から、望ましくは、できるだけ除去する。

ベクテン酸アルカリ金属塩の水溶液を最も純粋な形で得るには、上記した、ベクテン酸アルカリ金属塩を含有するアルカリ性の水溶液に、低級アルコールを添加し、これによつて水溶液中に沈降するベクテン酸アルカリ金属塩を分離し、これにあらためて水を加えて水溶液とすればよい。

かんきつ類の内皮を酸処理した後更にアルカリ処理して溶解するベクテン酸アルカリ金属塩と、関係の深い物質としては、かんきつ類の果皮等を酸抽出して得られる市販のベクテンがあり、この物質は弱いながらもゲル化能を有する点で、前記ベクテン酸アルカリ金属塩と類似するように見られる。しかしながら、前記市販のベクテンは、これを水溶液として作用物質と混和しても、作用物質の徐放能力を殆んど有せず、この点は、市販のベクテンをアルカリ処理しベクテン中のメトキシ基を加水分解させて得たものを用いても同じである。

かんきつ類の内皮を pH 1～3 の水溶液で処理すると、まず内皮がぼぐれたように膨潤してくるがこれを、アルカリで pH 10.5～12.5 にして攪拌すると、更に内皮がぼぐれて溶解し、液体の粘稠度が極端に高くなつていくのが観察される。

このような点からして、本発明においては、酸処理後のアルカリ処理の過程で、加水分解されつつかんきつ類から抽出されたものが重要となるがこれは酸には溶けない非常に分子量の高いベクテン化合物かプロトベクテンと呼ばれる、ベクテン質がセルロースと結合したものと考えられる。

酸処理は、pH 1～3 でおこなうことが望ましく pH が 3 より大きい場合には内皮が十分にぼぐれず、後にアルカリ処理しても内皮の不溶部分が多くなり、一方 pH が 1 より小さい場合には、条件が強すぎて分解を起す場合がある。また、アルカリ処理は pH 10.5～12.5 でおこなうことが望ましく、pH が 10.5 より小さい場合には、内皮が適当に溶解せず、一方 pH が 12.5 より大きい場合には

分子量の低下が起る。

徐放体中に含まれる香料、その他の作用物質は通常の条件で大気中に揮発又は昇華する物質であるか、水分を介して徐放体外部に拡散する物質であるのを原則とする。前者の揮発又は昇華する作用物質の例としては、リモネン、グラニオール、カブロン酸アリル、アニスアルデヒド、グラニルアセテート、シトロネール等の液体香料；メントール、桂皮酸メチル等の固体香料；ECP剤（ジエチル-2,4-ジクロロフェニルチオフオスフェート）、EDB剤（二臭化エチレン）、クロロピクリン等の殺虫剤；亜硝酸トリメチルスルホニウム、亜硝酸ジイソプロピルアンモニウム、シクロヘキシルアミン炭酸塩等の気化性防錆剤；等があり、後者の水分を介して拡散する作用物質の例としては、硫酸アンモニウム、塩化カリ、硫酸カリ、尿素類等の肥料；イソプロチオラン剤、カルベンダゾール剤等の殺菌剤；ビーエー剤〔6-(N-ベンジル)アミノプリン〕、リワゴン剤〔N,N,N-

トリメチル-1-メチル-3-(2,6,6-トリメチル-2-シクロヘキソン-1-イル)-2-アロベニルアンモニウム〕、ジベレリン等の植物成長調整剤；フラクロール剤、クロメトキシニル剤等のような除草剤；等がある。

この他、作用物質として抗生物質、座薬等の医薬を採用する場合が考えられる。この場合は、医薬の適用箇所を考慮し、その適用箇所における通常の条件で作用物質である医薬が徐放体から放出されるようにすればよい。

徐放基材への作用物質の物理的な保持態様は、①の製法による徐放体の場合は、ペクチン酸アルカリ金属塩の高分子鎖で作用物質がとり囲まれる；②の製法による徐放体の場合は、ゲル化物中に作用物質が入り込む；③及び④の製法による徐放体の場合は、多孔体の多孔中に作用物質が入り込む；という様に異なるが、これら徐放体が、総じて顕著な徐放能力を発揮するのは、このような物理的な保持構造のみによるのではなく、徐放性基

材がかんきつ類の内皮を酸処理した後更にアルカリ処理して溶解するペクチン酸を化学成分としているという点に、より多く帰因するものといえる。

徐放体の製法にあつては、徐放性基材に作用物質を均一に保持させることが必要であり、また作用物質の保持量も余り多くならないようにすることが必要であるが、これらは、徐放性基材と作用物質とを十分に接触させ、徐放性基材の徐放能力を発揮させるために必要とされるからでもある。

従つて、徐放体の製造に際しては、その工程中の適当な段階で、親水性物質である徐放性基材又はその出発物質に作用物質を均一に混和等できるように、作用物質の場合によつては界面活性剤や乳化剤を併用する。

作用物質の徐放性基材に対する使用量は、作用物質の種類や、その作用物質を含む徐放体の使用態様等によつて定めるべきものであるので、一概にいえな。しかしながら、前述したように作用物質が徐放体中に過大に含まれていると、徐放体

が初期の段階では作用物質を徐放しないこととなる。

このような観点から、①及び②の方法によつて徐放体を得る場合には、ペクチン酸アルカリ金属塩の水溶液に対し、その20重量%以下に相当する作用物質を加える。この点、③及び④の方法によつて得た徐放体においては、作用物質の量が徐放性基材によつて形成される多孔体の構造で規制されることとなり、ここで規制される範囲内の作用物質の量であれば、徐放体の徐放能力は生かされるから、①及び②の方法における場合とは異り徐放能力の観点から、作用物質の量を規制する必要はない。また、⑤の方法による徐放体を得る場合には、①及び②の方法による場合とは異なる事情によつて、任意に作用物質の量を包含できるととなるが、⑤の方法によつて得た徐放体から作用物質が放出される際には、必ず徐放性基材によつて形成される多孔体を通することとなるから③及び④の方法によつて得た徐放体と同様に、徐

放能力の観点から作用物質の量を規制する必要はない。

①の方法において、ベクテン酸アルカリ金属塩の水溶液の濃度は、1～20重量%の範囲が適当である。この濃度が1重量%より低い場合には、作用物質の徐放を期待し得ず、逆に濃度が20重量%より高い場合には、粘度が大きくなりすぎて作用物質を混和すること自体ができなくなる。

②～⑤の方法においては、ベクテン酸アルカリ金属塩の水溶液の濃度は、①の方法における場合よりも更に低濃度であつてもよく、ゲル化物あるいは多孔体が得られれば問題は無い。

徐放体からの作用物質の徐放速度を調節する手段は、次の通りである。

即ち、①～⑤の方法によつて得た徐放体に共通する、徐放速度の調節手段としては、作用物質をグリセリン、ポリエチレングリコール、界面活性剤等と混和した状態で徐放体中に保持せしめる方法を掲げることができる。この場合、作用物質と

ングリコール、界面活性剤等を加え、他の適当な物質でゲル化物を密封しておけば、ゲル化物の離水現象を防止することが可能である。ゲル化物の離水現象を防止する別の手段として、ベクテン酸アルカリ金属塩の水溶液にパルプ等のセルロース性物質を混ぜ、これをゲル化させてゲル化物とする方法も、また可能である。

③～⑤の方法によつて得た徐放体における作用物質の徐放速度は、徐放性基剤により形成される多孔体の孔径に大きな影響をうける。従つて③～⑤の方法によつて得た徐放体にあつては、徐放体の製造時に、徐放性基剤により形成される多孔体の孔径を次のようにして調節し、所望の徐放速度を有する徐放体とする。

即ち、多孔体は、ベクテン酸アルカリ金属塩の水溶液を成形容器に流し込み、ついでこの液に多価金属塩の水溶液を作用させてゲル化し、その後乾燥することにより形成するが、この際、多孔体の孔径は、ベクテン酸アルカリ金属塩の濃度を高

共に徐放体中に保持される前記グリセリン等の物質が多い程、作用物質の徐放速度は遅くなる。

尚、②の徐放体の製造に際しては、ベクテン酸アルカリ金属塩の水溶液に、その0.1～5重量%に相当する多価金属塩を作用させるわけであるが、この際、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄等の多価金属塩の量が多いと、ゲル化物の生成後も、そのゲル化物に離水が自然に生じ、この離水現象と共にゲル化物から作用物質が流出する。このような離水現象は、徐放体を他の物質によつて密封し保存する間にも生じ、不都合となるので徐放体を保存する場合には、ゲル化に必要最少限の多価金属塩を作用させ、徐放体の使用時にあらためて多価金属塩を作用させ、前記離水現象を作用物質の徐放速度の調整に逆に利用するとよい。離水現象は、このように多価金属塩の量を調節することによつて防止し得るが、多価金属塩の量が多い場合にも、ベクテン酸アルカリ金属塩の水溶液中に、前述した、グリセリン、ポリエチレ

くする程、また、ゲル化物の厚みを厚くする程、更には、乾燥温度を高くする程小さくなるから、徐放速度の小さな徐放体を得たい場合には、前記条件を厳しくとり、孔径を小さくすればよい。孔径を大きくする場合には前記条件を逆に設定し、更に大きくする場合にはベクテン酸アルカリ金属塩の水溶液にパルプ等のセルロース性物質を加えた上でゲル化・乾燥して多孔体とする。

尚、②及び③の方法においては、作用物質が無機質肥料であると、ベクテン酸アルカリ金属塩の水溶液がゲル化しない場合も起る。このような場合には、無機質肥料の水溶液をパルプ、無機粉体等を含浸させた上でこれをベクテン酸アルカリ金属塩の水溶液に添加し、ゲル化させるとよい。

④及び⑤の方法によつて徐放体を得る際には、徐放体中に、作用物質以外の液体を適宜選択して包含させることができるから、この液体に水、や低級アルコール等の低沸点溶剤類を採択すれば、これら溶剤類の揮発を媒介として、作用物質をよ

り速く大気中に徐放させることができる。

尚、④の方法にあつて、疎水性の作用物質を多孔体中に含浸させる場合には、多孔体中に残存している水分を一旦有機溶剤で置換し、その後作用物質単独か又は作用物質を有機溶剤で希釈したものを多孔体中含浸させるという方法が効果的な場合がある。このような場合の有機溶剤としても低級アルコール類は有効である。

①～⑤の方法によつて得られる徐放体は、種々の使用態様をとることができるが、その特徴的な使用態様につき簡単に例示すると次の通りである。

先ず、①及び②の方法で得られる徐放体は、比較的多量の水分を作用物質とともに包含しているから、作用物質として例えば水溶性の肥料を選択採用した徐放体となし、これを地上又は地中に施工してやれば、土壤中に水分がなくても作用物質である肥料を徐放することができる。

①及び②の方法で得られる徐放体に比較すると③及び④の方法で得られる徐放体は、水分含量は

を容易に提供できる。また、かんきつ類の内皮は国内において蜜柑の罐詰、果汁工場から大量に排出されているものであり、従つて、その有効な利用法としても産業的価値は極めて大きいものである。

以下、本発明を実施例、比較例等によつて更に説明する。

実施例 1

温州みかんの内皮を水洗したもの300gに、1000gの水を加えた後1.2Nの塩酸を加えてpH2.5の液を得た。次いでこの液を、2時間プロベラ攪拌し、内皮をほぐしてやわらかくした後、3Nの苛性ソーダを加えて、pH11.0に調節した。この液を5時間攪拌し、内皮のほとんどを溶解させた後、3.5メッシュのふるいにかけて前記溶液から不溶部分を除去し、その後このアルカリ溶液1000gに1000gのメタノールを加えて攪拌し、生成したゲル状の沈殿物を回収した。ここで得た回収物を、40℃で5時間熱風乾燥し、含水

低い、これが却つて徐放体の体積を小さなものとするから、この利点を利用すれば③及び④の方法で得られる徐放体を有利に使用することができる。例えば、湿地帯等に施肥する場合には、前述の徐放体を使用するよりも、水溶性の肥料を③及び④の方法によつて包含せしめた徐放体を使用する方が、運搬作業や施肥の作業に便利である。尚③及び④の方法においては、ゲル化物の段階や、多孔体の段階でこれを粉砕し、粉状の徐放体を得ることができるから、場合に応じて採用すると効果的である。

⑤の方法で得られる徐放体は、①～④の方法で得られる徐放体と異り、徐放体自体が作用物質の貯蔵庫を兼ねている。従つて、この徐放体の特徴は、長期にわたつて作用物質の変質を防止し、且つその徐放・供給をなしうるという点にある。

以上説明した通りの本発明によれば、天然物を素材とし、毒性の心配がなく香料、農薬、医薬、肥料等の作用物質の放出速度が調整された徐放体

率10%のベクテン酸ソーダ62gを得た。該ベクテン酸ソーダの6重量%水溶液100gを調製しこれに香料としてグラニオール(半井化学薬品株式会社製)5g、界面活性剤としてエマルゲン930(花王石鹼株式会社製)1gを夫々加え、よく攪拌した後直径70mmの200ccビーカーに移し香料が安定に分散したペースト状物質を得た。このペースト状物からの水分の蒸発速度及び香料の放出速度の経時変化は、表1に示す通りであつた。

比較例 1-1

水100gにグラニオール(半井化学薬品株式会社製)5g、エマルゲン930を1g加え実施例1と同様の試験をおこなつた結果は、表1に示す通りであつた。

比較例 1-2

実施例1のベクテン酸ソーダのかわりに市販のLM(ローメトキシル)ベクテン(コペンハーゲンベクテン社製)を用い、実施例1と同様の試験をおこなつた結果は、表1に示す通りであつた。

比較例 1-3

実施例1のペクチン酸ソーダのかわりにアルギン酸ソーダ（半井化学薬品株式会社製）を用い、実施例1と同様の試験を行つた結果は、表1に示す通りであつた。

表 1

	徐放体組成				放出試験結果	
	高分子化合物 (g)	水 (g)	界面活性剤 (g)	グラニオール (g)	全重量 (g)	注1 グラニオール (ppm)
実施例 1	ペクチン酸ソーダ 4.0	96	1.0	5	1日後 98 7 " 85 30 " 60	4 5 2
比較例 1-1	—	100	1.0	5	1日後 91 7 " 62 30 " 12	20 1 0.1
1-2	LMペクチン 4.0	96	1.0	5	1日後 92 7 " 72 30 " 24	18 1.5 0.2
1-3	アルギン酸ソーダ 4.0	96	1.0	5	1日後 95 7 " 75 30 " 31	15 1.5 0.2

実施例1と同様の試験をおこなつた結果は、表2に示す通りであつた。

比較例 2

実施例2のペクチン酸ソーダを加えない系で実施例1と同様の試験をおこなつた結果は、表2に示す通りであつた。

表 2

	徐放体組成					放出試験結果	
	水 (g)	ペクチン酸ソーダ (g)	パルプ (g)	界面活性剤 (g)	リモネン (g)	全重量 (g)	リモネン (ppm)
実施例 2	97	3	3	1.0	5	1日後 95 7 " 82 30 " 55	9 6 3
比較例 2	97	—	3	1.0	5	1日後 92 7 " 60 30 " 16	28 2 0.2

特開 昭55-25456(6)

注1 グラニオールの濃度は200ccビーカーに入つたものをビーカーごと2gの空いたビーカー内に入れ上をアルミホイルで密閉し20℃で1時間経過した後充満するガスを注射器で3cc抜きとりガスクロマトグラフで定量した。

ガスクロ 島津製作所製 GC-6A FID
カラム ガラスカラム 2m OV-17
2% クロムソープ カラム温度 200℃
インジェクション温度 230℃
N₂ 圧 0.8 kg/cm² H₂ 圧 0.4 kg/cm²
Air 圧 0.4 kg/cm²

実施例 2

実施例1と同様にして得られたペクチン酸ソーダの3%水溶液100gを作り、界面活性剤としてエマルゲン930を1g、香料としてリモネン（半井化学薬品株式会社製）5gを加えよく混合した後、粉末パルプ（大王製紙株式会社製 NBKPD）3gを加え直径70mmの200ccビーカーに入れ

実施例 3

実施例1で得られるペクチン酸ソーダの4%水溶液に防腐剤に用いられているレゾルシン（半井化学薬品株式会社製）2gを加え、攪拌混合後更にパルプ粉末（大王製紙株式会社製）2gを加えよく攪拌した後含水率10%まで乾燥してその乾燥物を200ccの水の入つたビーカーに2分間入れて抽出されたレゾルシンをUVスペクトルで調べた。再度含水率10%まで乾燥させて上記の操作をくり返し、夫々レゾルシンの抽出量の変化を調べた結果は、表3に示す通りであつた。

比較例 3-1

実施例3のペクチン酸ソーダを用いない系で実施例3と同様の試験を行つた結果は、表3に示す通りであつた。

比較例 3-2

実施例3のペクチン酸ソーダのかわりに市販のLMペクチンを用い、実施例3と同様の試験を行つた結果は、表3に示す通りであつた。

表 3

	徐放体組成				抽出量(レゾルシン) 注2 (g)			
	水 (g)	高分子化合物 (g)	レゾルシン (g)	バルブ粉末 (g)	1回目	2回目	3回目	4回目
実施例 3	96	ベクチン酸ソーダ 4.0	2	2	0.7	0.3	0.2	0.1
比較例 3-1	100	—	2	2	1.9	0.05	0.01	—
3-2	96	市販 LAMベクチン 4.0	2	2	1.8	0.1	0.03	—

注2 抽出量はUVスペクトルでレゾルシンの濃度を決定した。

UVスペクトルは島津自記紫外分光光度計SV50Aを用いた。

抽出に用いた水は合計200cc×4回=800ccであった。

表 4

	徐放体組成				放出試験結果	
	水 (g)	ベクチン酸ソーダ (g)	β-メントール (g)	グリセリン (g)	可塑剤 (g)	バルブ (g)
実施例 4	96	4	3	—	—	—
5	96	4	3	5	—	—
6	96	4	3	—	5	—
7	96	4	3	5	5	4
比較例 4	96	アルギン酸ソーダ 4	3	—	—	—
7	96	4	3	5	5	4

注3 β-メントールの放出量は実施例1と同様の方法で、ガスクロマトで調べた。

実施例 4

実施例1と同様の方法でベクチン酸ソーダの4%水溶液100gを作り、香料としてβ-メントール(半井化学薬品株式会社製)3gを加え、ついでよく攪拌した後直径100mmのシャーレに入れ10%塩化カルシウム水溶液1gを懸吹きで吹きつけゲル化させた。その後、重量変化及び放出濃度を実施例1と同様に測定した結果は、表4に示す通りである。

実施例 5~7

実施例4と同様の方法で作った、β-メントールの分散液にグリセリン、可塑剤又はバルブを混合攪拌した後、実施例4と同様の方法でゲル化させたものの重量変化及び放出濃度の測定結果は、それぞれ表4に示す通りである。

比較例 4, 5

実施例4又は5のベクチン酸ソーダのかわりにアルギン酸ソーダを用い、実施例4と同様の試験を行つた結果は、それぞれ表4に示す通りである。

実施例 8

尿素の20重量%水溶液25gに粉末バルブ(大王製紙株式会社製)5gを加えよく混じした後乾燥する。ついで実施例1と同様に得られるベクチン酸ソーダの4%水溶液100gに、上記の尿素を含む乾燥バルブ1.0gを入れ200ccビーカー内に移し、直ちに10%塩化カルシウムの水溶液1gを吹きつけゲル化した。ゲル化物を乾燥して10%含水率の状態にし実施例3と同様の試験を行つた結果は、表5に示す通りである。

実施例 9

実施例8の尿素のかわりに硫酸アンモニウムを用い同様の試験を行つた結果は、表5に示す通りである。

比較例 8

実施例8のベクチン酸ソーダを加えない系で、実施例8と同様の試験を行つた結果は、表5に示す通りである。

表 5

	徐放体組成				抽出量 注4 (g)			
	水 (g)	ペクチン酸ソーダ (g)	肥料 (g)	バンプ (g)	1回目	2回目	3回目	4回目
実施例 8	96	.4	尿素 5	5	0.5	0.4	0.3	0.3
9	96	4	硫安 5	5	1.0	0.5	0.4	0.3
比較例 8	100	—	尿素 5	5	4.8	0.1	—	—

注 4 抽出量は抽出水を蒸発乾固して重量測定した。

実施例 10～14 , 比較例 10

実施例 4 と同様にしてペクチン酸ソーダの 4 g 水溶液 100 g に香料としてカブロン酸アリル又は農薬として ECP 剤又は EDB 剤を加え直径 50 mm のシャーレに厚さ 5 mm になるよう該溶液を注ぎついて 10 g 塩化カルシウム水溶液でゲル化させた。このゲル化物をポリエステルフィルム上に移し、上面を不織布及び微孔シートで被覆し、後周辺部を粘着テープで封じ、作用物質が不織布及び微孔シートを通つて放出されるようにした。このようにして得られた徐放体の重量変化及び作用物質の放出濃度を測定した結果を表 6 に示した。

比較例 11

実施例 11 のペクチン酸ソーダの代りに市販の LM ペクチンを用い、同様の試験を行つた結果は表 6 に示す通りである。

表 6

	注 5 作用物質 (g)	被覆物 注 8	放出試験結果	
			注 7 全重量 (g)	注 6 作用物質濃度 (ppm)
実施例 10	カブロン酸アリル 5	PP 微孔フィルム	直 後 14.2	2 2
			7 日後 13.9	1 4
			14 , 13.7	1 1
			30 , 13.5	8
11	,	不織布 テトロン	直 後 14.5	2 8
			7 日後 13.8	1 4
			14 , 13.2	1 0
			30 , 12.1	6
13	ECP 剤 1	,	直 後 14.4	3 5
			7 日後 13.6	1 9
			14 , 13.1	1 2
			30 , 12.3	8
14	EDB 剤 1	,	直 後 14.6	3 3
			7 日後 13.7	2 1
			14 , 13.2	1 1
			30 , 12.3	6
比較例 10	カブロン酸アリル 5	不織布 テトロン	直 後 14.6	3 6
			7 日後 12.1	5
			14 , 10.0	2
			30 , 7.2	0.2

注 5 作用物質はペクチン酸ソーダ水溶液 100 g に対し添加した量を示している。

注 6 作用物質濃度は実施例 1 と同様の方法でガスクロで調べた。

カラム温度は 150℃ で測定した。

注 7 直後の全重量中、下面のテトロンフィルム、上面の多孔フィルム及び周辺部の粘着テープの重量は約 4 g、ゲル体の重量は約 10 g である。

注 8 微孔性ポリプロピレンフィルム 商品名 ジュラガード 2500 (ポリプラスチック株式会社製)

注 9 不織布 材質 テトロン 商品名 MF-90 (日本バイリーン株式会社製)

実施例 15

実施例 1 で得られる該ペクチン酸ソーダの 3 g 水溶液をつくり、これを底面が水平の平型成型器に厚みが 4 mm になるように流し込み静置した後、

塩化カルシウムの20%水溶液を霧吹きで表面に
ゲル化が始まるまで噴霧した。全体がゲル化して
から5時間経過後、成型器よりゲル化物を出し、
50℃で熱風乾燥を行つた。含水率が約50%位
になつてから、90℃で含水率が10%になるま
で更に熱風乾燥した。

このフィルムは厚み0.8mm、引張り強度1.5kg
/mmであつた。このフィルムは、再び水に浸漬し
ても膨潤が認められなかつた。このフィルムの60
mm×40mmのものを香料として用いられるグラニ
オール(半井化学薬品株式会社製)の50%メタ
ノール溶液に浸漬しすぐ常温乾燥しメタノールを
飛ばした後グラニオールの放出濃度を実施例1と
同様の方法で測定した結果は表7に示す通りであ
る。

実施例 16

実施例15で用いられるベクテン酸ソーダ水溶
液にベクテン酸ソーダと同重量の粉末バルブを混
合攪拌後、実施例15と同様のゲル化・乾燥処理

実施例 17

テトロン製不織布(商品名H8010 日本バイ
リーン株式会社製)30mm×30mmに香料として
アネトール(パラメトキシプロベニルベンゼン、
半井化学薬品株式会社製)1.5gを浸透させ、こ
れをポリエステルフィルム上に置き、不織布の上
に実施例15で得られたベクテン質のフィルム35
mm×35mmを乗せ、周辺部を粘着テープで封じ、
放出するアネトールをガスクロで測定した。

実施例 18

実施例17のアネトールのかわりにアネトール
1.5gにイソプロピルアルコール0.3gを溶解さ
せた溶液を用い、実施例17と同様の方法で試験
した結果は、表8の通りである。

実施例 19

実施例17のアネトールを含浸させた不織布の
代わりに、アネトール1.5gを含む4%のベクテン
酸ソーダ水溶液を塩化カルシウムでゲル化させ、
厚さ3mm、面積30mm×30mmにしたゲル体を用

を施して得たフィルムに、実施例15と同様の試
験を行つた結果は、表7に示す通りである。

表 7

	水 (g)	ベクテン酸 ソーダ (g)	粉 末 バルブ (g)	ゲルの 厚み (mm)	フィルムの厚み (mm)	グラニオール注10 の放出濃度 (ppm)
実施例 15	97	3	—	4	0.8	1日後 17 7 " 12 30 " 9
" 16	97	3	3	4	1.6	1日後 28 7 " 22 30 " 16

注10 グラニオールの放出濃度は60mm×40mmの
ベクテンフィルムにグラニオールを含浸さ
せたものを28のビーカーに入れ上部をアル
ミホイルで密閉し20℃1時間放置した
後内部ガス3ccをとりガスクロで測定した
もの。

い、実施例17と同様の試験を行つた結果は、表
8の通りである。

実施例 20

実施例17のベクテン質フィルムのかわりに実
施例16で得られたバルブを50%含有するベク
テンフィルムで実施例17と同様の試験を行つた
結果は、表8に示す通りである。

表 8

	徐 放 体 組 成				放出試験結果 注11 アネトール (ppm)
	香料の 保持体	被 覆 物 (ベクテン フィルム)	アネ トール (g)	イソプロピル アルコール (g)	
実施例 17	テトロン 不織布 30mm×30mm	ベクテン フィルム 35mm×35mm	1.5	—	1日後 12 7 " 8 30 " 4
" 18	"	"	"	0.3	1 " 21 7 " 16 30 " 11
" 19	ベクテンゲル体 厚 3mm 30mm×30mm	"	"	—	1 " 18 7 " 12 30 " 8
" 20	"	50%バルブ 含有ベクテン フィルム 35mm×35mm	"	—	1 " 20 7 " 13 30 " 8

注11 放出速度は実施例15と同様にしてガスクロで測定した。

表 9

実施例 21

実施例1で得られたペクチン酸ソーダの4%水溶液2gにアスコルビン酸ナトリウム(ビタミンCナトリウム, 半井化学薬品株式会社製)0.1gを加え、攪拌後、実施例16で得られたフィルムから作った封筒状の袋30mm×30mmに入れ、周辺部をウレタン系接着剤(商品名 デスモコール176, 住友バイエル株式会社製)で密封し、1週間経過後200ccの水の入ったビーカーに5時間浸漬し溶出してくるアスコルビン酸を定量した。その後5時間の浸漬溶出テストを繰り返し経時変化を調べた。

実施例 22

実施例21のアスコルビン酸ナトリウムのかわりに甘味剤に用いられるステビオサイド(マルミロン50, 丸善化成株式会社製)0.1gを用い、同様の試験を行つた結果は、表9に示す通りである。

	徐放体組成		抽出量(200cc×4回)			
	内容物	被覆物	1回目 (mg)	2回目 (mg)	3回目 (mg)	4回目 (mg)
実施例 21	ペクチン酸ソーダ 4% アスコルビン酸 ソーダ 4.8% 水溶液 2.1g	ペクチン フィルム	7	5	4	4
22	ペクチン酸ソーダ 4% ステビオサイド 4.8% 水溶液 2.1g	50% マルミロン含有 ペクチン フィルム	8	5	5	4

特許出願人

財団法人 生産開発科学研究所